Über die Reaktion des Trichloräthylens mit Aminen

Verkürzte Fassung der
Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Israel Marszak
aus Rozanka (Polen)

Meiner lieben Mutter und dem Andenken
meines lieben Vaters gewidmet

Basel
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1928

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *P. Ruggli* und Dr. *Hans Rupe.*

Basel, den 24. Mai 1927.

Prof. Dr. *Fr. Fichter*
Dekan.

Herrn *Israel Marszak* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 24. Mai 1927 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 24. Mai 1927 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der Chemischen Anstalt der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XI, Fasciculus Primus.

Über die Reaktion des Trichloräthylens mit Aminen.

Zu den leicht zugänglichen Substanzen gehören seit einer Reihe von Jahren die sogenannten Acetylenchloride: Acetylen-tetrachlorid (Tetrachloräthan) $CHCl_2—CHCl_2$ und Trichloräthylen $CCl_2=CHCl$, welche neben einer weiteren Reihe von Chlorderivaten technisch hergestellt werden. Man kann die Reihe sinngemäss durch das Dichloracetylen $CCl\equiv CCl$ ergänzen, welches zwar nicht in Substanz isoliert, aber vielleicht die Ursache ist, dass beim Behandeln von Trichloräthylen mit Alkalien (mit oder ohne Zusatz anderer Substanzen) bisweilen Explosionen[1]) auftreten. Auch findet sich in der Literatur[2]) die Angabe, dass beim Kochen von Trichloräthylen mit starken Alkalilaugen spurenweise selbstentzündliches Dichloracetylen entsteht. Die Bildung von Hexachlorbenzol, welches beim Berühren von Trichloräthylen mit erhitzten Oberflächen entsteht[3]), kann möglicherweise ebenfalls über das Dichloracetylen verlaufen, doch ist hier auch eine direkte Selbstkondensation von drei Molekeln Trichloräthylen unter Abspaltung von drei Molekeln Chlorwasserstoff möglich.

Die Acetylenchloride sind in neuerer Zeit in der Technik für einige Umsetzungen verwendet worden. Es sei nur an die Darstellung von Glyoxalsulfat[4]), Glykolsäure[5]), Dichlorvinyl-äthyl-äther[6]), Chloressigsäure[7]), Chloracetylchlorid[8]), Thioindigo (aus Dichloräthylen, ohne Analogon in der Stickstoffreihe)[9]), ω-Dihalogenvinyl-thiosalicylsäuren und ω-Dihalogenvinyl-thionaphtoesäuren[10]), Chlorpropanen[11]) usw. erinnert. Von wissenschaftlichem Interesse sind ferner die Bildung von Dibrom-phenoxy-äthylen[12]), von Di-, Tri- und Tetraphenyläthan aus Benzol und Trichloräthylen[13]), von Merkuri-

[1]) Ch. Z. **32**, 256, 529 (1908).

[2]) *J. H. Vogel*, Das Acetylen, Leipzig 1911, S. 227.

[3]) *H. K. Tompkins* und *The Clayton Aniline Co.* Frdl. **9**, 23, 1176.

[4]) *Weiler-ter Meer*, DRP. 362 743; C. **1925**, II. 743.

[5]) *Consortium für elektrochem. Industrie*, DRP. 257 878; C. **1913**, I. 137.

[6]) *Consortium für elektrochem. Industrie*, DRP. 216 940; C. **1910**, I. 308.

[7]) *Compagnie des Produits Chimiques d'Alais et de la Camargue*, Franz. Pat. 519 813, C. **1921**, IV. 653; **1923**, II. 404.

[8]) *Consortium*, DRP. 340 872, C. **1921**, IV. 404.

[9]) *E. Münch* (BASF), Z. angew. Ch. **21**, 2059 (1908); DRP. 205 324; Frdl. **9**, 575; DRP. 237 773, Frdl. **10**, 465.

[10]) *Bad. Anilin-und Sodafabrik*, DRP. 210 644, Frdl. **9**, 552.

[11]) *H. J. Prins*, DRP. 261 689, Frdl. **11**, 1207.

[12]) *Sabanejeff* und *Dworkowitsch*, A. **216**, 282 (1883).

[13]) *Böeseken* und *Bastet*, R. **32**, 194 (1913); C. **1914**, I. 647.

trichloräthylenid aus Trichloräthylen und alkalischer Merkuricyanidlösung[1]) und die Kondensation von zwei Molekeln Trichloräthylen[2]).

In der vorliegenden Arbeit soll die Reaktion der Acetylenchloride mit Aminen behandelt werden. Acetylentetrachlorid spaltet beim Erwärmen mit Aminen Chlorwasserstoff ab, so dass die Reaktion gleich für Trichloräthylen diskutiert werden kann.

Trichloräthylen reagiert mit Aminen ohne weiteren Zusatz nur sehr schwer. Bei längerem Kochen von Tribromäthylen mit Anilin erhielten *Elbs* und *Newman*[3]) in kleinen Mengen Fuchsin, ein Beispiel für die bekannte Tatsache, dass solche Zweikohlenstoff-ketten in gewissen Fällen unter Bildung von Triphenylmethanfarbstoffen gespalten werden können.

In präparativ brauchbarem Masstabe reagiert Trichloräthylen mit Anilin erst bei Gegenwart von Alkali. Ob man bei dieser Reaktion von Acetylen-tetrabromid, Acetylen-tetrachlorid, Tribrom- oder Trichloräthylen ausgeht, ist im Prinzip gleichgültig.

Im Jahre 1875 hat *A. Sabanejeff*[4]) bei Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf ein Gemisch von Acetylen-tetrabromid und Anilin ein krystallisiertes Produkt von der Zusammensetzung $C_{20}H_{19}N_3$ und dem Smp. 190° erhalten[5]). Er bezeichnete diesen Körper als „Acetylen-triphenyl-triamin" und formulierte ihn auf Grund folgender Gleichung als äthylenimin-artigen Dreiring:

$$\begin{matrix}CHBr_2\\|\\CHBr_2\end{matrix} + 3\,C_6H_5NH_2 + 4\,KOH = \begin{matrix}C_6H_5NH-CH\\\\C_6H_5NH-CH\end{matrix}\!\!>\!NC_6H_5 + 4\,KBr + 4\,H_2O$$

Die Base wird auch in späteren Patentschriften als Acetylen-triphenyl-triamin bezeichnet, doch wollen wir sie vorläufig einfach „*Sabanejeff*'s Base" nennen. Bei der Reaktion bemerkte der genannte Forscher die Bildung einer isonitrilartigen Substanz[6]). Als er später die gleiche Reaktion unter Zusatz von Schwefel durchführte, erhielt er neben der Base reichliche Mengen Dithio-oxanilid, Dithio-oxanil und ein leicht oxydables Öl, das er nicht in reinem Zustand isolieren konnte, dem er aber die Formel a) zuerteilte. Dieses „cyclische Isonitril", Phenyldicarbylamin, soll das eigentliche Zwischenprodukt bei der Darstellung der Base sein[7]); die Base selbst stellt der Autor in Analogie zu dem „*a*-Triphenyl-guanidin" oder Carbo-triphenyl-triamin von *A. W. v. Hofmann*[8]) (Formel b), das allerdings durch spätere Untersuchungen

[1]) *K. H. Hofmann* und *Kirmreuther*, B. **41**, 315 (1908).

[2]) *F. Kaufler*, A. **433**, 48 (1923), C. **1924**, I. 158. Es entsteht dabei $CHCl=CCl-CCl=CCl_2$ und $CCl_2=CH-CCl=CCl_2$.

[3]) J. pr. [2] **58**, 245 (1898).

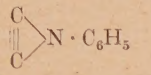
[4]) A. **178**, 125 (1875).

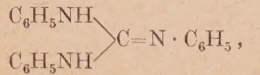
[5]) In einer späteren Arbeit ist der Smp. zu 170° angegeben, Ж. **33**, 230—235 (1901); **34**, 398—408 (1902). Bei der Reaktion entstand auch etwas selbstentzündliches „Bromacetylen".

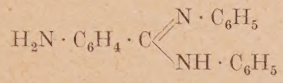
[6]) A. **178**, 125, 127, 128 (1875).

[7]) Ж. **33**, 230—235 (1901); **34**, 398—408 (1902). [8]) C. **1858**, 863.

von *W. Weith*[1]) und von *K. C. Shah*[2]) als Diphenyl-amidin der p-Aminobenzoesäure (Formel c) aufgeklärt wurde. Aber gerade auf Grund dieser letzteren Feststellung bleibt die Analogie bestehen, indem wir später sehen werden, dass auch die Base von *Sabanejeff* ein Amidin ist.

a) 

b) 

c) 

Im Jahre 1905 nahmen *G. Imbert* und das *Konsortium für Elektrochemische Industrie* in Nürnberg ein Patent auf ein Verfahren zur Darstellung von „Acetylen-triphenyl-triamin" (*Sabanejeff*'s Base) aus Trichloräthylen und Anilin[3]). Der Vorteil des Verfahrens besteht in dem Ersatz der Bromide durch die billigeren Chloride; ferner wurden statt alkoholischer Kalilauge wässrige Lösungen oder Suspensionen der Alkalihydroxyde oder alkalisch reagierender Salze verwendet.

Nach einer neueren englischen Patentschrift[4]) der *British Dyestuffs Corporation, H. Levinstein* und *G. Imbert* kann man aus Anilin und Tetrachloräthan bezw. Trichloräthylen in einem einzigen Verfahren Phenylglycin erhalten. Man erhitzt die Komponenten in wässriger Suspension mit einem basischen Mittel, vorzugsweise Kalkmilch, unter Druck bei 140—190° bis zur vollständigen Umwandlung der zunächst entstandenen Zwischenprodukte in Phenylglycin.

Da die Umsetzung des Trichloräthylens anscheinend nur für Anilin patentiert wurde, war es von Interesse festzustellen, wie weit sich diese Reaktion auch auf andere Amine übertragen lässt. Wir suchten also zunächst den Geltungsbereich der Reaktion kennen zu lernen. Weiter wurden Derivate der *Sabanejeff*-Base dargestellt und endlich ihre Konstitutionsformel einer näheren Prüfung unterzogen, wobei sich auch neue Methoden zu ihrer Darstellung ergaben.

Untersucht wurde das Verhalten von Trichloräthylen gegen folgende Amine: Anilin, o-, m-, p-Toluidin, p-Bromanilin, Sulfanilsäure, p-Anisidin, p-Phenetidin, p-Amino-dimethylanilin, 1,2,4-Xylidin, m-Nitranilin, Dehydro-thiotoluidin, p-Aminobiphenyl, p-Aminophenol, o-Phenylendiamin, 1,2,4-Toluylendiamin, α- und β-Naphtylamin, 1-Amino-anthrachinon, Amino-anthrachinonküpe, α-Aminopyridin, Benzylamin, Isoamylamin, Phenylhydrazin und Hydrazin.

Sämtliche Versuche wurden unter 30—40stündigem Erhitzen der Amine mit Trichloräthylen und überschüssiger 15—20-proz. wässriger Natronlauge am Rückfluss durchgeführt. (Ein Zusatz von Pyridin,

[1]) B. **10**, 358, 402 (1877); **12**, 101 (1879).
[2]) C. **1925**, I. 659; Journ. of the Indian Inst. of Science **7**, 205—223 (1924).
[3]) DRP. 180 011, Frdl. **8**, 58, C. **1907**, I. 1364.
[4]) E. P. 173 540; C. **1923**, IV. 760.

der gelegentlich zwecks besserer Durchmischung der beiden Komponenten versucht wurde, erwies sich als unzweckmässig, da er vermehrte Harzbildung zur Folge hatte.) Bei den leicht oxydablen Aminen liess man die Reaktion im Stickstoffstrom verlaufen, zum Teil auch deshalb, weil gelegentlich Explosionen auftraten (z. B. bei dem nicht reagierenden Amino-anthrachinon regelmässig jede Viertelstunde), die mit scharfem Knall, aber sonst völlig harmlos verliefen; das Gefäss wurde nie zertrümmert, es zeigte sich dann nur eine geringe Abscheidung von Russ.

Aus Anilin erhielten wir so mit 60—65% Ausbeute der Theorie (bezogen auf das angewandte Trichloräthylen) die *Sabanejeff*-Base, wobei das überschüssige Anilin durch Wasserdampfdestillation zurückgewonnen wurde. Zur Reinigung der Base erwies sich Aufnehmen mit 3-proz. Salzsäure und Fällung mit Ammoniak als günstig. Die Base verhielt sich also gegen verd. Säuren etwas beständiger als wir nach der Literatur erwartet hatten; immerhin wird sie durch stärkere Behandlung mit Säure gespalten, wobei Anilin und Glykolsäure entsteht[1]).

Auffallend verschieden ist das Verhalten der drei Toluidine gegen Trichloräthylen. o-Toluidin bildet in reichlicher Menge eine amorphe Substanz, welche in organischen Lösungsmitteln und verd. Salzsäure löslich und durch Ammoniak wieder amorph fällbar ist. m-Toluidin reagiert unter den üblichen Bedingungen überhaupt nicht mit Trichloräthylen; die Komponenten werden unverändert zurückgewonnen. Mit p-Toluidin tritt normale Reaktion ein; das in guter Ausbeute entstehende krystallisierte Produkt vom Smp. 157° hat die Zusammensetzung $C_{23}H_{25}N_3$; es ist etwas säureempfindlicher als die aus Anilin erhaltene Base und wird daher direkt durch Krystallisation aus verd. Alkohol gereinigt. Nachträglich fanden wir, dass auch *Sabanejeff* aus Tetrabromäthan und p-Toluidin eine Base dieser Zusammensetzung, aber vom Smp. 145° erhalten hat[2]).

p-Anisidin ergab in befriedigender Ausbeute eine analoge Base $C_{23}H_{25}O_3N_3$; sie wurde vom unveränderten Anisidin durch Ausziehen des letzteren mit Äther befreit, da sie gegen Säure wesentlich empfindlicher als das Anilinderivat ist und sich daher aus saurer Lösung nur mit grossen Verlusten umfällen lässt.

Aus p-Phenetidin und Trichloräthylen entstand in befriedigender Ausbeute eine Base $C_{26}H_{31}O_3N_3$.

Mit p-Amido-biphenyl entstand eine Base der Zusammensetzung $C_{38}H_{31}N_3$.

Mit p-Amino-dimethylanilin reagierte Trichloräthylen unter Bildung einer harzigen Substanz, ebenso mit p-Aminophenol und den Diaminen o-Phenylendiamin und 1,2,4-Toluylendiamin sowie mit α-Aminopyridin.

[1]) *Sabanejeff*, A. **178**, 127 (1875).
[2]) Ж. **34**, 404 (1902).

Als nicht reaktionsfähig erwiesen sich p-Bromanilin, Sulfanilsäure, die beiden Naphtylamine und 1-Amino-anthrachinon. Auch die Küpe des Amino-anthrachinons ergab neben unveränderter Substanz nur einen amorphen Körper.

Ein Amin mit aliphatisch gebundener Aminogruppe, das Benzylamin, zeigte keine merkliche Reaktion. Isoamylamin als Beispiel eines rein aliphatischen Amins ergab kleine Mengen eines dicken, nicht destillierbaren Öles. Auch Phenylhydrazin reagierte kaum bezw. zeigte nur eine allmähliche Harzbildung, welche auch mit Alkali allein eintritt.

Hydrazinhydrat ohne Alkali reagiert nicht mit Trichloräthylen. Gibt man jedoch festes grob gepulvertes Kaliumhydroxyd zu und erwärmt gelinde, so tritt unter Aufschäumen eine ziemlich lebhafte Reaktion ein, welche von selber weitergeht. Es entsteht ein Gas, welches beim Anzünden mit stark russender Flamme brennt und durch die Bildung von Acetylenkupfer[1]) als Acetylen erkannt wurde. Es war anscheinend mit Stickstoff gemischt.

Bei Versuchen mit viel Kaliumhydroxyd war jedoch das Gas selbstentzündlich; jede aus dem Sperrwasser austretende Blase verpuffte mit einem Knall unter Ausstossung eines Ringes von schwarzer Kohle. Es lag offenbar Monochloracetylen HC≡CCl oder Dichloracetylen ClC≡CCl vor. Nachdem die Gase der letzteren Reaktion über Wasser aufgefangen waren, liess sich ein Teil durch ammoniakalische Cuprosalz-lösung unter Bildung von rotem Acetylenkupfer absorbieren. Da aber auch im abgeschlossenen Luftraum, anscheinend ohne Luftzutritt, Verpuffungen eintraten, wurde von einer quantitativen Gasanalyse abgesehen.

Da Trichloräthylen mit festem Kali beim Erwärmen kaum reagiert[2]), muss das Hydrazin an der Reaktion beteiligt sein. Da ein direkter Austausch des am doppelt gebundenen Kohlenstoffatom stehenden Chlors unwahrscheinlich ist, formulieren wir den Vorgang als abwechselnde Hydrazin-addition an Trichloräthylen und Abspaltung von Chlorwasserstoff. Die Bildung von Acetylen beruht dann in letzter Linie auf einer Reduktion, der eine Oxydation des Hydrazins zu Stickstoff gegenübersteht.

Überblicken wir den Geltungsbereich der *Sabanejeff*'schen Reaktion, so sehen wir, dass Anilin und seine para-Substitutionsprodukte, welche Methyl, Methoxy, Äthoxy und Phenyl als Substituenten enthalten, mit Trichloräthylen krystallisierte Körper geben, während bei den

[1]) Auch Monochloracetylen gibt eine Cuproverbindung (*Wallach*, A. **203**, 90 (1880)), doch ist diese mehr gelbrot. Chloracetylen dürfte also bei dieser Versuchsanordnung höchstens in Spuren auftreten.

[2]) Nach *Sastry* (C. **1916**, II. 306) ist Trichloräthylen gegen festes und wässriges Alkali verhältnismässig beständig. Wir haben beim Arbeiten mit festem Kali nur selten, mit wässriger Kalilauge gelegentlich Explosionen wahrgenommen, während solche mit alkoholischer Kalilauge nach *K. A. Hofmann* und *Kirmreuther* (B. **41**, 316 (1908)) leicht eintreten.

übrigen von uns untersuchten Aminen teils amorphe Körper entstehen, teils keine Reaktion eintritt. Da unsere anfängliche Vermutung, die grössere oder geringere Löslichkeit bezw. Mischbarkeit der Amine mit wässriger Natronlauge sei massgebend, keinesfalls zutrifft, scheint uns eine Abhängigkeit von der Haftfestigkeit der Radikale bezw. von der Restaffinität am Stickstoff naheliegend, doch ist die vorliegende Reaktion zu genaueren Studien hierüber nicht geeignet.

Was weiterhin das Verhalten der Base von *Sabanejeff* anbelangt, so ist sie bekanntlich in Säuren löslich, wird aber dabei leicht aufgespalten. Immerhin konnte der genannte Autor ein Gold- und Quecksilber-komplexsalz analysieren. Wir erhielten bei Einwirkung von wässrig-alkoholischer Pikrinsäure ein Monopikrat in gut krystallisierter Form; durch Zerlegung mit Natronlauge wurde die Base in sehr reinem Zustand gewonnen.

Gegen wässrige Alkalien ist sie beständig, wie schon aus ihrer Darstellung hervorgeht. Beständig ist sie auch gegen kalte Permanganatlösung, gegen Wasserstoff und Nickelkatalysator (Zimmertemperatur, geringer Überdruck), gegen sechsstündiges Kochen mit Schwefelkohlenstoff und gegen Schwefelwasserstoff (sechsstündiges Einleiten in die kochende Toluollösung). Letztere beiden Reagentien wurden angewandt, weil sie mit Äthylenimin bekanntlich lebhaft reagieren.

Durch Benzoylierung in Pyridin erhielten wir ein Mono-benzoylderivat der Formel $C_{27}H_{23}ON_3$.

Lässt man Brom auf die Chloroformlösung der Base einwirken, so findet rasche Substitution statt, doch bewirkt der entstehende Bromwasserstoff eine Spaltung, so dass man Bromanilin erhält. Verhindert man aber die Anreicherung von Bromwasserstoff durch gleichzeitiges Schütteln mit trockenem Natriumcarbonat, so erhält man ein Bromderivat, doch leitet sich dieses nicht von der unveränderten Base ab, sondern ist ein Produkt teilweiser Spaltung. Es erwies sich als das p-Bromanilid des p-Bromphenyl-glycins

$$Br \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot Br.$$

Daneben wurde auch hier eine kleine Menge p-Bromanilin gefasst.

Mit Rücksicht auf die oben besprochene Bildung von „Carbotriphenyl-triamin" (anstelle des erwarteten Triphenyl-guanidins) aus Tetrachlorkohlenstoff und Anilin versuchten wir nun weiter eine Umlagerung der *Sabanejeff*-Base durch Kochen mit Anilin-chlorhydrat und Anilin in alkoholischer Lösung zu bewerkstelligen, d. h. unter denselben Bedingungen, unter welchen Dianilino-methan

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$$

in p,p'-Diaminodiphenylmethan

$$H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$$

übergeht[1]). Es entstand hierbei eine Substanz vom Smp. 112°, doch

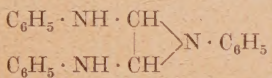
[1]) *Eberhardt* und *Walther*, B. **27**, 1810 (1894).

zeigte sie keine Eigenschaften eines primären Amins, sondern liess sich als Anilido-acetanilid (Phenylglycin-anilid)

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$$

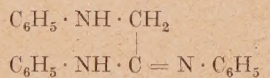
identifizieren. Es war also keine Umlagerung, sondern *Abspaltung eines Anilinrestes* eingetreten. Bei weiteren Versuchen stellte sich dann heraus, *dass diese Abspaltung schon durch längeres Kochen der Base mit Alkohol bewirkt werden kann.* (Hieraus erklären sich vielleicht die verschiedenen Literatur-Angaben über den Schmelzpunkt der Base.)

Die leichte Bildung von Anilido-acetanilid unter Abspaltung einer Molekel Anilin brachte uns nun der Frage nach der Konstitution der *Sabanejeff*'schen Base näher, und zwar kommen wir in Anbetracht der leichten Bildung eines Essigsäure-derivates zu der Überzeugung, dass in der Base selbst bereits ein Abkömmling der Essigsäure vorliegt, nämlich das Diphenyl-amidin der Anilino-essigsäure (Phenylglycin-diphenyl-amidin) der Formel II. (Die weiterhin noch mögliche Formel III, welche zu dem gesättigten Charakter der Base nicht stimmt, wäre nur eine tautomere Nebenform, welche sich im Falle ihrer Bildung wohl von selbst in die beständigere Amidinform II umlagern würde.)



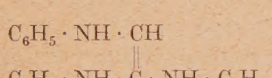
I

Äthylenimin-Formel

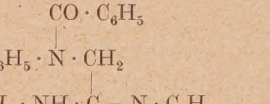


II

Amidin-Formel



III



IV

Benzoylderivat

Gegen die bisher geltende Äthylenimin-Formel I lässt sich zunächst anführen, dass Äthylenimin mit Schwefelkohlenstoff oder Schwefelwasserstoff sehr lebhaft reagiert, während die vorliegende Base hiervon nicht angegriffen wird; dies besagt jedoch nicht viel, da sich phenylierte Derivate wahrscheinlich anders verhalten würden. Ferner bildet die Base nur ein Monobenzoylderivat, während wir bei dem symmetrischen Bau von I eher ein Dibenzoylderivat erwarten könnten. Nach Formel II ist hingegen die Monobenzoylierung, und zwar an der $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2$-Gruppe, das Wahrscheinliche, da die Amidingruppe als Abkömmling der Säureamidgruppe schwer benzoylierbar ist. Wir erteilen also dem Benzoylderivat die Formel IV.

Der leichte Übergang in Anilido-acetanilid beim Kochen mit Alkohol unter Abspaltung eines Anilinrestes lässt sich nach Formel I nur mit einer Umlagerung erklären, während er bei der Amidinformel II als partielle Verseifung der Amidingruppe selbstverständlich ist.

Da sich nun in der Literatur die Angabe findet, dass Amidine gegen Säure und Alkali empfindlich sind, hatten wir mit Rücksicht auf die Beständigkeit der *Sabanejeff*-Base gegen wässriges Alkali zunächst noch Bedenken gegen die Amidinformel. Weitere Versuche zeigten aber, dass auch das bekannte Diphenyl-acetamidin bei 48-stündigem Kochen mit wässriger Natronlauge beständig bleibt und nach dem Auswaschen sogar noch den richtigen Schmelzpunkt besitzt. Ebenso geht aus den Versuchen von *Shah*[1]) hervor, dass auch das Diphenyl-amidin der Aminobenzoesäure alkalibeständig ist. Die phenylierten Amidine sind also gegen wässriges Alkali beständig, was wohl in erster Linie auf ihre Schwerlöslichkeit in Wasser bezw. Natronlauge zurückzuführen ist. Wie sehr übrigens die Beständigkeit bei derartigen Körpern von der Substitution abhängt, haben *J. v. Braun, F. Jostes* und *A. Haymons*[2]) bei den Imidchloriden gezeigt.

Eine wohl endgültige Bestätigung der Amidinformel II fanden wir, als es gelang, die Sabanejeff-Base nach den zur Darstellung von Amidinen üblichen Methoden aufzubauen. Zuerst erhielten wir sie aus Anilidoacetanilid durch Behandeln mit Anilin und Phosphortrichlorid bei 140°, zweitens erhielten wir sie aus Phenylglycin, Anilin und Phosphortrichlorid, und endlich konnten wir sie in einer Operation direkt aus Chloressigsäure, Anilin und Phosphortrichlorid aufbauen, entsprechend der Gleichung

$$3\,ClCH_2COOH + 2\,PCl_3 + 9\,C_6H_5\cdot NH_2 = 3\,C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot C(=NC_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5 + 9\,HCl + 2\,H_3PO_3.$$

In diesen drei Methoden sind also ein, zwei und drei Anilinreste in das System der Essigsäure eingeführt worden.

Die aus andern Aminen dargestellten Basen erhalten entsprechend die folgenden Formeln:

V $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2$ / $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C=N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$
Di-p-tolyl-amidin des p-Tolylglycins.

VI $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2$ / $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C=N\cdot C_6H_4\cdot OCH_3$
Di-p-anisyl-amidin des p-Anisylglycins

VII $C_2H_5O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2$ / $C_2H_5O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C=N\cdot C_6H_4\cdot OC_2H_5$
Di-p-phenetyl-amidin des p-Phenetylglycins.

VIII $C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2$ / $C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C=N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_5$
Di-p-biphenyl-amidin des p-Biphenylglycins.

Wenn die Amidin-Darstellung mit Hilfe von Phosphortrichlorid auch zur Konstitutionsaufklärung gute Dienste leistete, so ist sie als „saure" Methode präparativ doch weniger geeignet als die „alkalische" Methode nach *Sabanejeff* oder der oben erwähnten Patentschrift. So gelang es nicht, aus p-Anisyl-glycin-p-anisidid

$$CH_3O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OCH_3,$$

[1]) C. **1925**, I. 659. [2]) B. **60**, 92 (1927).

welches wir aus Chloressigester und p-Anisidin darstellten, durch weitere Behandlung mit Phosphortrichlorid und Anisidin das entsprechende Amidin zu erhalten, da dieses, wie oben bereits erwähnt, viel säureempfindlicher als die Anilinbase ist.

Weiterhin versuchten wir, ob sie nach dem Phosphortrichloridverfahren gemischte Amidine[1]) dieser Gruppe darstellen liessen. Wir stellten zu diesem Zweck aus Anilin und dem Chloressigsäure-p-bromanilid das Phenylglycin-p-bromanilid $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Br$ dar; bei der nachfolgenden Behandlung mit Phosphortrichlorid und Anilin ging es aber nicht in ein gebromtes Amidin über, sondern ergab die bromfreie *Sabanejeff*-Base, indem der Bromanilinrest durch den Anilinrest verdrängt wurde.

Versuchen wir uns zum Schlusse ein Bild über den Verlauf der Reaktion von Trichloräthylen mit Aminen (und Alkali) zu machen, so können wir für die allgemeine Reaktion

$$C_2HCl_3 + 3\,R \cdot NH_2 = RNH \cdot CH_2 \cdot C(=NR) \cdot NHR + 3\,HCl$$

drei Möglichkeiten annehmen: 1) eine einfache Substitution der Chloratome durch Aminreste, 2) eine anfängliche Abspaltung von Chlorwasserstoff durch das Alkali und nachfolgende Umsetzung des Dichloracetylens ClC CCl mit dem Amin, und endlich 3) eine primäre Addition des Amins an die Doppelbindung des Trichloräthylens, wodurch das Chlor austauschbar und durch Aminreste ersetzt wird.

Die erste Möglichkeit, der direkte Ersatz von Chlor, ist unwahrscheinlich, da Halogenatome an doppelt gebundenem Kohlenstoff im allgemeinen nicht direkt substituierbar sind. Alle scheinbar in diesem Sinn verlaufenden Reaktionen beruhen wahrscheinlich auf einer primären Addition[2]). Auch in andern Fällen verliert die Substitutions-Theorie immer mehr an Boden.

Die zweite Möglichkeit, Abspaltung von Chlorwasserstoff und folgende Addition von Amin an Dichloracetylen, erscheint formell plausibel, und könnte für das Arbeiten mit alkoholischem Kali nach der ursprünglichen Vorschrift von *Sabanejeff* vielleicht in Frage kommen, da hier selbstentzündliche Gase auftreten[3]). Da aber *K. A. Hofmann* und *H. Kirmreuther* aus Trichloräthylen und alkoholischem Kali ein Gasgemisch erhielten, aus dem sie das explosive Monochloracetylen in Form seines Mercurisalzes isolieren konnten, so müssen wir bei dieser Reaktion wenigstens teilweise eine kompliziertere Zersetzung des Trichloräthylens annehmen. Die genannten Autoren erklären sie so, dass

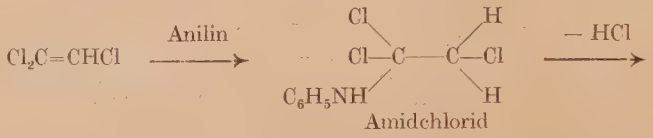
[1]) Über gemischte Amidine vergl. u. a. *A. W. v. Hofmann*, J. **1865**, 415; *Bernthsen*, A. **184**, 358 (1877); *E. Täuber*, DRP. 80 568, Frdl. **4**, 1177; *Vuylsteke*, C. **1927**, I, 888.

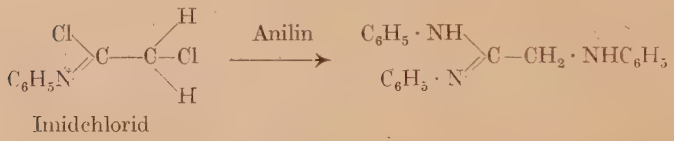
[2]) Vergl. z. B. *Staudinger* und *Anthes*, B. **46**, 1417, 1426 (1913).

[3]) Nach einer Patentschrift des Konsortiums f. El. Ind. (C. **1922**, II. 807; DRP. 345 868) spaltet Trichloräthylen schon beim Kochen mit etwas Wasser im Sauerstoffstrom Bruchteile eines Prozentes Chlorwasserstoff ab, und zwar desto mehr, je unreiner es ist. Vergl. auch *W. Elsner*, Ch. Z. **41**, 901 (1917).

alkoholisches Kali nicht nur Halogenwasserstoff entzieht, sondern auch reduzierend wirkt, was wohl im Sinne einer Bromabspaltung aufzufassen ist. *Sabanejeff*[1]) fand unter den Zersetzungsprodukten des Tribromäthylens mit alkoholischer Kalilauge unter anderm Perbromäthylen C_2Br_4, Acetylen und Bromacetylen C_2HBr. In ähnlichem Sinne spricht sich *Nef*[2]) aus; auf die Frage der Acetyliden-Formulierung soll hier nicht weiter eingegangen werden.

Nach diesen Tatsachen neigen wir am meisten zu der dritten Erklärung, dass primär eine Addition von Anilin an Trichloräthylen stattfindet und dann das reaktionsfähig gewordene Chlor gegen Anilinreste ausgetauscht wird:





Entsprechend lässt sich die bekannte Bildung von Glykolsäure, Chloressigsäure, Dichlorvinyl-äthern, Dichlorvinyl-mercaptanen usw. aus Trichloräthylen einheitlich formulieren.

Wenn auch die Additionsfähigkeit der Äthylenbindung in den Chloräthylenen gegenüber Halogen stark vermindert ist[3]), so bezieht sich das wohl vorwiegend auf negative Addenden; gegen Amine hingegen werden die Chloräthylene additionsfähig sein, nur dass anschliessend leicht Chlorwasserstoff abgespalten wird und dadurch ein Substitutionsprodukt entsteht. Einen analogen Fall haben wir bei der Dibrom-maleinsäure HOOC—CBr=CBr—COOH bezw. ihrem Anhydrid, welches gegen Halogen völlig gesättigt ist, mit Anilin aber (jedenfalls infolge primärer Addition) unter Bildung von Anilino-maleinsäuren reagiert[4]). Auch *Hofmann* und *Sand*[5]) sind der Ansicht, dass sich Mercurisalze oder Quecksilberoxyd an Äthylenbindungen primär addieren. Eine primäre Addition wird ebenfalls von *Böeseken* und *Bastet*[6]) für die Entstehung von Tetraphenyl-äthan aus Trichloräthylen und *Benzol*, und von *H. Lepouse*[7]) für die Bildung von Chlor-sulfo-acetaldehyd aus Dichloräthylen und rauchender Schwefelsäure angenommen. Interessantes

[1]) JK. **34**, 398—404 (1902); A. **216**, 281 (1883).
[2]) A. **298**, 339 (1897).
[3]) *K. A. Hofmann* und *H. Kirmreuther*, B. **42**, 4481 (1909).
[4]) *Salmony* und *Simonis*, B. **38**, 2580 (1905).
[5]) B. **33**, 1341 (1900).
[6]) R. **32**, 184 (1913); C. **1914**, I. 648.
[7]) Bull. Soc. Chim. Belg. **34**, 133; C. **1925**, II. 538.

Material über die Bildung von Additionsverbindungen beim scheinbaren „Austausch" von Chlor am doppelt gebundenen Schwefelatom hat neuerdings *F. Ebel*[1]) mitgeteilt.

Experimentelles.

Diphenyl-amidin des Phenylglycins, „Sabanejeff-Base" (Formel II).

A) Darstellung aus Trichlor-äthylen.

Hier sei in der Hauptsache auf das Patent[2]) verwiesen. Wir erhitzten 279 g Anilin (3 Mol), 130 g Trichloräthylen (1 Mol) und 800 cm³ 15-proz. wässrige Natronlauge (3 Mol) in einem zweifach tubulierten verzinkten eisernen Kessel; die mittlere Öffnung trug eine Stopfbüchse mit Rührer, die seitliche war mit Rückflusskühler versehen. Die Masse wurde unter Rühren 40 Stunden gekocht und gab darauf durch Destillation mit Wasserstoff 105 g unverändertes Anilin zurück. Im Kolben verblieb das krystallinische, zunächst noch hellbraune Amidin (*Sabanejeff's* Base) in einer Rohausbeute von 190 g. Sie wurde nach dem Absaugen zur Reinigung in 3-proz. Salzsäure von 70—80° gelöst und mit Ammoniak gefällt; dies erwies sich als vorteilhafter als das direkte Umkrystallisieren, obwohl die Substanz säureempfindlich ist. Die Base zeigte dann zunächst den Smp. 180°; durch rasches Umkrystallisieren aus Alkohol erhöhte sich derselbe auf 189—190°. Da Alkohol aber allmählich einwirkt (vergl. theoret. Teil), bevorzugen wir zum Umkrystallisieren Essigester.

B) Darstellung aus Anilido-acetanilid, Phosphortrichlorid und Anilin.

Anilido-acetanilid wurde aus Chloressigester und Anilin (Molverhältnis 1:4) durch zweistündiges Erwärmen auf 160—180° in sehr guter Ausbeute erhalten, während bei Verwendung von Chloracetylchlorid nennenswerte Verharzung eintrat. 5,6 g Anilido-acetanilid wurden in 15 g Anilin eingetragen und 2 g Phosphortrichlorid zugegeben, worauf die Masse am Rückflusskühler unter Feuchtigkeitsausschluss zwei Stunden auf 150° (Badtemperatur) erwärmt wurde. Die braune dickflüssige Masse wurde dann einige Male mit viel heisser 3-proz. Salzsäure ausgezogen, wobei nur eine sehr kleine Menge einer roten harzigen Substanz ungelöst blieb. Durch Ammoniak wurden darauf 5,4 g eines farblosen voluminösen Niederschlags gefällt, der nach dem Umkrystallisieren aus Essigester farblose Nadeln vom Smp. 189—190° ergab und durch Analyse, Eigenschaften und Mischprobe als *Sabanejeff*-Base identifiziert wurde.

0,2632 g Subst. gaben 0,7693 g CO_2 und 0,1509 g H_2O
0,2180 g Subst. gaben 26,45 cm³ N_2 (10°, 731 mm)

$C_{20}H_{19}N_3$	Ber.	C 79,69	H 6,36 N 13,95%
	Gef.	C 79,74	„ 6,42 „ 13,90%

[1]) B. **60**, 2079 (1927). [2]) DRP. 180 011, Frdl. **8**, 58; C. **1907**, I. 1364.

C) Darstellung aus Phenylglycin, Phosphortrichlorid und Anilin.

10 g Phenylglycin wurden in 50 cm³ Anilin eingetragen und unter guter Kühlung und Ausschluss von Feuchtigkeit tropfenweise 10 g Phosphortrichlorid hinzugegeben. Nach einigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde die Masse zwei Stunden auf 160° erwärmt. Die braune dickflüssige Substanz wurde mehrfach mit heisser 3-proz. Salzsäure ausgezogen, mit Ammoniak gefällt und aus Essigester umkrystallisiert. Ausbeute 50% d. Th., Smp. 189°. Gef. C 79,77; H 6,36; N 13,95%; Ber. C 79,69 H 6,36 N 13,95%.

D) Darstellung aus Chloressigsäure, Phosphortrichlorid und Anilin.

10 g Chloressigsäure wurden in 70 g Anilin eingetragen und unter Kühlung tropfenweise 15 g Phosphortrichlorid hinzugegeben. Die Masse wurde über Nacht stehen gelassen und darauf 3 Stunden auf 160° erwärmt. Durch Ausziehen mit heisser Salzsäure, und Fällen mit Ammoniak wurden 6 g *Sabanejeff*-Base erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 189° schmolzen.

0,1422 g Subst. gaben 0,4148 g CO_2 und 0,0826 g H_2O
$C_{20}H_{19}N_3$ Ber. C 79,69 H 6,36%
Gef. „ 79,56 „ 6,50%

Pikrat des Phenylglycin-diphenyl-amidins.

2 g Base wurden mit 50 cm³ gesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung geschüttelt, filtriert und mit 6 cm³ gesättigter wässriger Pikrinsäurelösung versetzt. Beim Reiben scheidet sich allmählich das Pikrat aus. Nach einigem Stehen wurden die gelben Krystalle abgesaugt und mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Sie zeigten den Zersetzungspunkt 135—140°.

0,1230 g Subst. gaben 17,08 cm³ N_2 (11°, 728 mm)
$C_{26}H_{22}O_7N_6$ Ber. N 15,85 Gef. N 15,77%

1,0000 g Pikrat wurden in 50 cm³ heissem Alkohol gelöst und mit 100 cm³ kalter wässriger 2-proz. Natronlauge die Base gefällt; sie wurde abgesaugt, mit wenig kaltem Alkohol gewaschen und wog nach dem Trocknen 0,5700 g = 57,0%; ber. 56,8%.

Diphenyl-amidin des N-Benzoyl-phenyl-glycins (Formel IV).

3 g *Sabanejeff*-Base wurden in 30 cm³ Pyridin gelöst und mit einer Kältemischung gekühlt, worauf unter gutem Umrühren tropfenweise eine gekühlte Lösung von 5,5 g Benzoylchlorid in 20 cm³ Pyridin hinzugegeben wurde. Nach beendigter Einwirkung wurde die Mischung noch 60 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen und darauf in viel kaltes Wasser gegossen. Noch besser war das Ergebnis beim Eingiessen in ein Gemisch von 6 Teilen Wasser, 4 Teilen Alkohol und 1 Teil Äther oder in 2-proz. wässrige Natronlauge. Es fielen dann etwa

3,5 g eines farblosen krystallinischen Körpers aus, während beim Eintragen in Wasser oft Verschmierung eintrat. Wesentlich für die Reinheit ist auch, dass die Pyridinlösung vorher genügend lange gestanden hat. Die Substanz bildet nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol farblose Nadeln vom Smp. 142°. Sie ist schwerlöslich in kaltem, leichtlöslich in heissem Alkohol und Chloroform.

0,2034 g Subst. gaben 0,5977 g CO_2 und 0,1004 g H_2O
0,1467 g Subst. gaben 13,40 cm³ N_2 (13°, 734 mm)
$C_{27}H_{23}ON_3$ Ber. C 79,96 H 5,72 N 10,37%
Gef. „ 80,14 „ 5,52 „ 10,37%

Bromierung des Phenylglycin-diphenyl-amidins; p-Bromanilid des p-Brom-phenylglycins.

2 g Phenylglycin-diphenyl-amidin (*Sabanejeff*-Base) wurden in 180 cm³ absolutem Chloroform gelöst und 3 g wasserfreies Natriumcarbonat zugegeben. Unter gutem Umschütteln wurden dann 3,4 g Brom (ber. 3,21 g für 3 Mol. Br_2) in 45 cm³ abs. Chloroform eingetragen. Im Anfang verschwand die Farbe sofort, dann blieb die Lösung gelb, jedoch konnte freies Brom mit Kaliumjodid-Stärkepapier erst auf Zugabe der letzten 5 cm³ nachgewiesen werden. Die gesamte Chloroformlösung wurde zur Entfernung des überschüssigen Broms mit Thiosulfatlösung geschüttelt, im Scheidetrichter getrennt und auf schwach siedendem Wasserbad bis auf etwa 50 cm³ eingedunstet. Der Rest des Chloroforms verdunstete bei Zimmertemperatur, wobei eine etwas verharzte Substanz hinterblieb, welche durch Verreiben mit Alkohol in ein farbloses krystallinisches Pulver verwandelt wurde. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol sublimierte die Substanz bei ca. 145°; Ausbeute 2,0 g. Aus dem Alkohol, mit welchem das Rohprodukt verrieben worden war, liess sich eine kleine Menge p-Bromanilin gewinnen, die durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt wurde.

0,1562 g Subst. gaben 0,1529 g AgBr
0,1042 g Subst. gaben 6,74 cm³ N_2 (10°, 738 mm)
$C_{14}H_{12}ON_2Br_2$ Ber. Br 41,63 N 7,30%
Gef. „ 41,67 „ 7,48%

Die Substanz war in ihren Eigenschaften identisch mit dem p-Brom-phenylglycin-p-bromanilid vom Sublimationspunkt 145°, welches *Dennstedt*[1]) aus Chloracetylchlorid und Bromanilin dargestellt hatte.

Abspaltung von 1 Mol. Anilin aus der Sabanejeff-Base; Anilido-acetanilid.

A) Mit Anilin und Anilin-chlorhydrat.

6 g *Sabanejeff*-Base wurden mit 200 cm³ Alkohol übergossen und nach Zugabe von 6 g Anilin und 6 g Anilin-chlorhydrat 24 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluss erwärmt. Nach dem Abkühlen

[1]) B. **13**, 237 (1880).

wurde die Reaktionsmasse zur Bindung des Chlorwasserstoffs mit 200 cm³ 5-proz. Natriumcarbonatlösung versetzt. Dabei fielen 2 g eines farblosen Niederschlags aus, der sich nach dem Umkrystallisieren aus Essigester durch den Smp. 189° und die Mischprobe als unveränderte *Sabanejeff*-Base erwies. Der dritte Teil war also unverändert geblieben.

Die Alkohol-Sodalösung wurde mit Wasserdampf von Anilin und Alkohol befreit; die zurückbleibende feste, noch etwas rötliche Substanz (2,1 g) war sehr leicht löslich in heissem Alkohol. Zur Reinigung wurde sie aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert und bildete darauf farblose Nadeln vom Smp. 112—113°. Sie erwies sich durch Analyse, Eigenschaften, Smp. und Mischprobe als identisch mit einem aus Chloressigester und Anilin in bekannter Weise dargestellten Präparat von Anilido-acetanilid.

0,1418 g Subst. gaben 15,31 cm³ N_2 (10°, 736 mm)
$C_{14}H_{14}ON_2$ Ber. N 12,39 Gef. N 12,46%

B) Mit Alkohol allein.

4 g Base wurden mit 150 cm³ Alkohol auf dem Wasserbade unter Rückfluss während 60 Stunden gekocht; anfangs war nur ein Teil gelöst, allmählich trat vollständige Lösung ein. Nachdem der grösste Teil des Alkohols abdestilliert war, wurde die Masse mit 5-proz. Sodalösung verdünnt und mit Wasserdampf behandelt, wobei Anilin überging.

Im Kolben hinterblieb eine feste Substanz, die sich nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol als Anilido-acetanilid (Smp. 112—113°) erwies. Ausbeute 2 g. Ber. N 12,39; Gef. 12,52%.

Zur Vermeidung des Alkalis kann man auch aus der eingeengten alkoholischen Lösung das Anilin mit sehr verdünnter wässriger Salzsäure ausziehen; das Anilido-acetanilid bleibt dann ungelöst zurück.

Di-p-tolyl-amidin des p-Tolyl-glycins (Formel V).

107 g p-Toluidin (3 Mol), 47 g Trichloräthylen (1 Mol) und 420 cm³ 15-proz. wässrige Natronlauge (3 Mol) wurden in gleicher Weise wie beim Versuch mit Anilin unter Rühren 40 Stunden gekocht. Da sich das überschüssige p-Toluidin durch Wasserdampfdestillation nicht gut entfernen lässt, wurde der ganze Kolbeninhalt in eine Schale gegossen und erkalten gelassen. Dabei schied sich eine feste Substanz ab, die abgesaugt und zur Entfernung des überschüssigen p-Toluidins mit Alkohol gewaschen wurde. Die gewaschene Substanz wog dann 45 g und zeigte roh den Smp. 135—137°. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Essigester schied sie sich in schönen farblosen Stäbchen vom Smp. 157° ab; derselbe blieb bei weiterem Umkrystallisieren konstant.

Die Substanz war schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heissem Alkohol, Chloroform, Essigester und Benzol. Ferner löste sie sich als Base in verd. Salzsäure; sie zersetzte sich aber dabei ziemlich rasch, da sie mit Ammoniak nur zum Teil wieder gefällt wurde.

Der vorher zum Waschen verwendete Alkohol hinterliess nach dem Verdunsten etwa 50 g reines p-Toluidin, welches wieder verwendet wurde.

0,1462 g Subst. gaben 0,4302 g CO_2 und 0,0975 g H_2O
0,1362 g Subst. gaben 14,6 cm³ N_2 (10,5°, 726 mm)
$C_{23}H_{25}N_3$ Ber. C 80,42 H 7,34 N 12,24%
Gef. „ 80,25 „ 7,46 „ 12,17%

Bei einem ähnlichen Versuch mit 160 g o-Toluidin verblieb nach dem Abtreiben des überschüssigen Toluidins mit Wasserdampf 120 g feste, teilweise verharzte Substanz, welche in organischen Lösungsmitteln leicht löslich war, aber aus diesen Lösungen und ebenso durch Umfällen aus Salzsäure mit Ammoniak nur amorph erhalten werden konnte. Unterliess man das Rühren oder verwendete man verdünntere Lauge, so blieben die Ausgangsmaterialien im wesentlichen unverändert.

Di-p-anisyl-amidin des p-Anisyl-glycins (Formel VI).

62 g p-Anisidin, 47 g Trichloräthylen und 200 cm³ 15-proz. Natronlauge wurden unter Rühren 40 Stunden in einer Stickstoffatmosphäre gekocht. Nach dem Ausgiessen in eine Schale und längerem Stehen schied sich eine feste dunkle harzhaltige Substanz ab. Sie wurde abgesaugt und zur Reinigung mehrmals mit wenig Äther verrieben. (Der Ätherauszug hinterliess beim Verdunsten etwa 50 g einer schmierigen Masse, die viel Anisidin enthielt.) Die mit Äther gewaschene Substanz war grau und krystallinisch; sie wog 11 g und zeigte roh den Smp. 156°. Sie war schwer löslich auch in heissem Alkohol, liess sich aber doch daraus umkrystallisieren. Die hierdurch erhaltenen feinen farblosen Nadeln zeigten den konstanten Smp. 158—159°.

Als vorteilhaft erwies sich, die Substanz in heissem Chloroform zu lösen und mit Alkohol zu fällen; auch kann man sie aus heissem Toluol, Benzol oder noch besser aus Essigester umkrystallisieren. Sie ist auch in sehr verdünnter Salzsäure löslich, wird aber mit Ammoniak nur zum Teil gefällt.

0,1333 g Subst. gaben 0,3442 g CO_2 und 0,0768 g H_2O
0,1362 g Subst. gaben 12,6 cm³ N_2 (11°, 753 mm)
$C_{23}H_{25}O_3N_3$ Ber. C 70,55 H 6,44 N 10,74%
Gef. „ 70,42 „ 6,43 „ 10,78%

Di-p-phenetyl-amidin des p-Phenetyl-glycins (Formel VII).

46 g p-Phenetidin, 31 g Trichloräthylen und 200 cm³ Natronlauge wurden unter Rühren in einer Stickstoffatmosphäre 40 Stunden lang gekocht. Am Ende der Reaktion hatte sich über der Natronlauge ein dickes Öl abgeschieden, welches von der Natronlauge abgetrennt und einige Male mit wenig Äther oder Alkohol geschüttelt bezw. verrieben wurde. Dabei schieden sich 10 g einer grauen festen Substanz ab. (Die Ätherlösung hinterliess 35 g einer stark phenetidinhaltigen Schmiere.) Die feste Substanz wurde aus heissem Alkohol oder Essigester umkrystallisiert und schied sich dabei in schönen farblosen Nadeln vom Smp. 112—113° ab. Sie ist unlöslich in Benzin, leicht löslich in

heissem Alkohol und Chloroform, schwer löslich in kaltem Alkohol. Nach Auflösen in verd. Salzsäure wird sie durch Ammoniak nur noch teilweise gefällt.

0,1505 g Subst. gaben 0,3976 g CO_2 und 0,0996 g H_2O
0,2060 g Subst. gaben 18,3 cm³ N_2 (18°, 732 mm)
$C_{26}H_{31}O_3N_3$ Ber. C 72,01 H 7,21 N 9,70%
Gef. „ 72,05 „ 7,40 „ 9,83%

Di-p-biphenyl-amidin des p-Biphenyl-glycins (Formel VIII).

20 g p-Amido-biphenyl, 20 g Trichloräthylen und 150 cm³ 15-proz. Natronlauge wurden unter Rühren im Stickstoffstrom 24 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten befand sich unter der wässrigen Lauge ein dickes dunkles Öl, das auch bei starker Kühlung nicht erstarrte. Nach dem Abgiessen der wässrigen Schicht wurde das Öl mit 200 cm³ Alkohol geschüttelt. Dabei schied sich ein fester Körper ab, der zur weiteren Reinigung mit wenig Äther verrieben wurde. Es hinterblieben darauf 5 g helle krystallinische Substanz, welche roh bei 180—183° schmolz. Die Substanz wurde in 200 cm³ heissem Chloroform gelöst, filtriert und das Filtrat mit 200 cm³ heissem abs. Alkohol versetzt. Beim Erkalten schieden sich schöne farblose Nadeln ab, welche unlöslich in Ligroin, schwerlöslich in heissem Alkohol, leichter löslich in heissem Chloroform, Benzol und Essigester sind. Als Base löst sich die Substanz auch in verd. Säuren. Zur Analyse wurde sie mehrmals aus Essigester umkrystallisiert, worauf sie den Smp. 189—190° zeigte.

0,1216 g Subst. gaben 0,3830 g CO_2 und 0,0654 g H_2O
0,1102 g Subst. gaben 7,50 cm³ N_2 (14°, 740 mm)
$C_{38}H_{31}N_3$ Ber. C 86,16 H 5,90 N 7,94%
Gef. „ 85,90 „ 6,02 „ 7,76%

Der Alkohol, welcher bei der Reinigung des Rohproduktes verwendet worden war, hinterliess beim Verdunsten 15 g Substanz, welche in der Hauptsache aus p-Amido-diphenyl bestand, das durch Umkrystallisieren aus verd. Alkohol in reinem Zustande zurückgewonnen wurde.

Trichloräthylen und Hydrazinhydrat.

3 g Hydrazinhydrat, 30 cm³ Trichloräthylen und 5 g festes, grob gepulvertes Kaliumhydroxyd wurden auf dem Wasserbad in einem Kolben unter Rückfluss erwärmt. Der Kühler war mit einem Ableitungsrohr versehen, so dass die entwickelten Gase über Wasser aufgefangen werden konnten. Es trat mässige Gasentwicklung ein; das Gas brannte beim Anzünden mit stark russender Flamme.

Bei einem weiteren Versuch nahm man 5 g Hydrazinhydrat, 14 g Trichloräthylen und 10 g Kaliumhydroxyd und erwärmte mit freier Flamme. Gleich zu Anfang trat starke Gasentwicklung ein; nachdem dieselbe kurze Zeit im Gang war, wurden 450 cm³ über Wasser aufgefangen. Nachdem die Entwicklung nachgelassen hatte, wurden zu der Masse weitere 15 g Kaliumhydroxyd zugegeben, worauf ohne äusseres Erwärmen eine sehr starke Reaktion eintrat. Es entwickelte sich ein selbstentzündliches Gas, von dem jede Blase mit scharfem Knall unter Ausstossung von Kohle verpuffte. Beim Abnehmen des Ableitungsrohres nach Beendigung der Reaktion trat wieder eine heftige Explosion ein.

Das aufgefangene Gas war teilweise durch ammoniakalisches Cuprosalz unter Abscheidung eines roten Niederschlages absorbierbar, dann trat im abgeschlossenen Rest eine kräftige Verpuffung ein.

Es scheint also mit wenig Kaliumhydroxyd vorwiegend Acetylen, mit viel Kaliumhydroxyd Chlor- oder Dichloracetylen zu entstehen. Das Verhältnis von Hydrazin zu Trichloräthylen schien weniger massgebend zu sein.

p-Anisidido-acet-p-anisidid[1]).

$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$.

100 g p-Anisidin wurden mit 25 g Chloressigester unter Rückfluss 5 Stunden auf 180—190° erhitzt. Die Masse wurde hierauf zur Entfernung des überschüssigen Anisidins mit sehr verdünnter Salzsäure gewaschen; es hinterblieb eine krystallinische Substanz, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol farblose Prismen vom Smp. 132° bildete. Die Substanz war schwerlöslich in Äther und Wasser, wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol. Ausbeute 65—75% bezogen auf Chloressigester.

0,1977 g Subst. gaben 0,4872 g CO_2 und 0,1147 g H_2O
0,1494 g Subst. gaben 13,0 cm³ N_2 (11°, 735 mm)

$C_{16}H_8O_3N_2$	Ber.	C 67,10	H 6,34 N 9,79%
	Gef.	„ 67,21	„ 6,49 „ 9,98%

Beim Erhitzen mit Phosphortrichlorid und weiterem Anisidin (Versuch einer Amidinbildung) blieb die Substanz im wesentlichen unverändert; bei Temperaturen über 190° verharzte sie.

Phenylglycin-p-brom-anilid.

$C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Br$.

Das p-Bromanilid der Chloressigsäure wurde aus Chloracetylchlorid und p-Bromanilin in ätherischer Lösung dargestellt. 25 g dieser Verbindung und 50 g Anilin wurden zwei Stunden auf 140—160° erwärmt. Zur Entfernung des überschüssigen Anilins wurde die Reaktionsmasse dann einige Male mit kalter 3-proz. Salzsäure ausgezogen. Es hinterblieb eine krystallinische Substanz, welche zunächst in heissem Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt und darauf aus verd. Alkohol umkrystallisiert wurde. Die Substanz bildete feine farblose Nadeln vom Smp. 153—154°. Sie war schwer löslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol und Aceton. Die Ausbeute betrug 90% der Theorie.

0,1460 g Subst. gaben 0,0902 g AgBr
0,2053 g Subst. gaben 16,9 cm³ N_2 (13°, 728 mm)

$C_{14}H_{13}ON_2Br$	Ber.	Br 26,20	N 9,18%
	Gef.	„ 26,29	„ 9,27%.

[1]) Die Verbindung ist im DRP. 79 868 (Frdl. **4**, 1175) erwähnt, aber noch nicht beschrieben.

Curriculum vitae.

Am 10. Juni 1898 wurde ich, *Israel Marszak*, in Rozanka (Polen) geboren, als Sohn des Kaufmannes Abraham-Simon Marszak und seiner Gattin Etel, geb. Lurinsohn.

Ich besuchte zuerst die Realschule zu Grodno. Nach dem Kriegsausbruch kam ich auf die Realschule zu Witebsk und absolvierte dort im Jahre 1917 den vollen Lehrkursus in der Hauptabteilung. Darauf besuchte ich die Ergänzungsklasse der Realschule zu Nischni-Nowgorod, wo ich im Mai 1918 die Reifeprüfung bestand.

Seit Sommersemester 1921 bis Ostern 1924 studierte ich an der Universität Berlin und habe dort beide Teile der Verbandsprüfung bestanden.

Seit 3. Juni 1924 bin ich an der Universität Basel immatrikuliert.

Unter der Leitung von Herrn Professor Dr. P. Ruggli begann ich am Ende des Sommersemesters 1924 die vorliegende Arbeit, die ich im Herbst 1926 zu Ende führen konnte.

Meinem verehrten Lehrer Herrn Professor Dr. P. Ruggli möchte ich auch an dieser Stelle für das mir stets bewiesene Wohlwollen und die vielen Ratschläge, die er mir während der ganzen Arbeit gegeben hat, meinen aufrichtigen und dauernden Dank aussprechen.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

In Basel: A. L. Bernoulli, F. Fichter, P. Ruggli, H. Rupe, G. Senn, L. Zehnder.

In Berlin: Blasius, Bodenstein, Cunow, Dessoir, Grossmann, Meyer, Nernst, Paneth, Rubens, Schlenk, Schmidt, Schroeter, Schur, Traube und Wehnelt.

Allen diesen Herren sei für ihre Bemühungen bestens gedankt.